

COPYRIGHT: 1988, JPO & Japio
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN
63022819

January 30, 1988

PRODUCTION OF POLYURETHANE FOAM COMPOUNDED WITH ASPHALT

INVENTOR: AKAHO MASAYUKI; DOBASHI MASASHI; FUKUDA HIROYA; OHASHI TAKASHI

APPL-NO: 61166310

FILED-DATE: July 15, 1986

ASSIGNEE-AT-ISSUE: BRIDGESTONE CORP

PUB-TYPE: January 30, 1988 - Un-examined patent application (A)

PUB-COUNTRY: Japan (JP)

IPC-MAIN-CL: C 08G018#14

ENGLISH-ABST:

PURPOSE: To obtain the titled foam having excellent physical properties and suitable as a sealing material and sound-proofing vibration-damping material, by introducing a foaming raw material for polyurethane foam into a stirring and mixing chamber of a foaming machine, supplying molten hot asphalt thereto and foaming the mixture.

CONSTITUTION: A foaming raw material containing (A) a polyoxyalkylene polyol and (B) an organic isocyanate as single component or as a prepolymer and, if necessary, (C) a foaming agent, (D) a catalyst, etc., is introduced into a stirring and mixing chamber of a foaming machine. Simultaneous to the above, (E) preferably 80W120pts.wt. (based on 100pts. wt. of the component A) of molten hot asphalt is supplied to the stirring and mixing chamber and the obtained mixture is extruded and foamed to obtain the objective foam. The asphalt E is preferably the one having a penetration of -gt;=60 and the temperature of the asphalt supplied to the stirring and mixing chamber is preferably 100W120[deg]C.

⑧ 公開特許公報(A) 昭63-22819

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)1月30日

C 08 G 18/14

..NGQ

7311-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

③ 発明の名称 アスファルト配合ポリウレタンフォームの製造方法

⑨ 特 願 昭61-166310

⑩ 出 願 昭61(1986)7月15日

⑫ 発 明 者 赤 穂 昌 之 東京都中央区日本橋浜町1-10-8
 ⑬ 発 明 者 土 橋 正 史 神奈川県高座郡寒川町岡田1313-4
 ⑭ 発 明 者 福 田 紘 哉 神奈川県横浜市戸塚区戸塚町1765-30
 ⑮ 発 明 者 大 橋 隆 神奈川県横浜市戸塚区上矢部町710
 ⑯ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
 ⑰ 代 理 人 弁理士 小 島 隆 可

要 約

1. 発明の名称

アスファルト配合ポリウレタンフォームの
製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリオキシアルキレンポリオールと有機イソシアネートとを各々単一成分として又はブレポリマーとして含むポリウレタンフォーム発泡原料を発泡機の発泡混合室内に導入すると共に、あらかじめ加熱溶融したアスファルトを該発泡機の発泡混合室内に導入し、これらポリウレタンフォーム発泡原料と加熱溶融したアスファルトとを混合した後、これを発泡させることを特徴とするアスファルト配合ポリウレタンフォームの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、シール材、防音防湿材料等に好適に用いられるアスファルト配合ポリウレタンフォームの新規な製造方法に関する。

従来の技術

車両、土木用のシール材、車両や一般産業用の防音防湿材料として、従来よりアスファルト配合ポリウレタンフォームが使用されている。

このアスファルト配合ポリウレタンフォームの製造方法としては、

- ① 連続気泡を有する軟質ポリウレタンフォームに対し、アスファルトを溶融して含浸する方法、アスファルト水性エマルジョンを含浸し乾燥する方法、更には溶剤に溶解したアスファルト前液を含浸し乾燥する方法（以下、「含浸法」と呼ぶ）、
- ② エチレンオキシド含有率15%以上の親水性ポリエーテルポリオールを有機イソシアネートと反応させてウレタンブレポリマーを得、これとアスファルトの水性エマルジョンとを反応発泡させる方法（以下、「発泡法A」と呼ぶ）、
- ③ ポリブタジエンポリオール等のアスファルトと相溶するポリオールにあらかじめアスファルトを相溶ブレンドし、これに有機イソシアネートやその他の成分を混合して発泡させる方法（以下、

「発泡法B」と呼ぶ)。
等が従来より知られている。

これらの製造方法によれば、いずれもアスファルトによる止水性或防音防湿性を備えたアスファルト配合ポリウレタンフォームを得ることができる。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、上述の製造方法のうち①の含浸法は、あらかじめ発泡させたフォームにアスファルトを含浸して加工するため、発泡法に比べて製造工程が2工程となり、製造コストが高くなる上、含浸により付着したアスファルトが高湿時に溶け出し、べた付きや再染等が生じるという問題点があった。

また、②の発泡法Aはポリウレタンフォームを製造するときにあらかじめアスファルトの水性エマルジョンを別途準備しておく必要があり、フォーム製造に手間を要する。しかも、アスファルトの水性エマルジョンを用いることから、同一のブレポリマーを使用してポリウレタンフォームの密

度を自由にコントロールすることが困難であり、得られるフォームを多様化させ難いという面で不利である。更には、ポリエーテルポリオール発泡時のアスファルトの水性エマルジョンとの相溶性の面から、エチレンオキサイド含有率15%以上という親水性のポリエーテルポリオールを用いなければならず、使用できるポリオール類が限定されるとともに、得られるフォームが水と接触した時に膨潤し、寸法安定性に欠けるという欠点があった。

また、③の発泡法Bは、特殊なポリオールを使用するため、出来上がったフォームが高価なものとなり、アスファルト重合化の利点である低価格化の目的が達せられず、実用性がなかった。

また、汎用ポリウレタンフォームにアスファルトを混合したアスファルト配合ポリウレタンフォームを発泡法により製造する試みも従来より種々提案されているが、汎用ポリウレタンフォームの主原料であるポリオキシアルキレンポリオールとアスファルトとは互に相溶せず、分離してしまう

ことから、現実的には成功した例は殆どないものであった。

この点に鑑み、本出願人は、先にアスファルトが有機イソシアネートと相溶することに着目し、ポリオキシアルキレンポリオールと有機イソシアネートとをあらかじめ反応させてブレポリマーとし、このブレポリマーにアスファルトを溶解ブレンドし、これに水及び架橋剤を混合反応させて発泡させるという製造方法を提案した(特開昭61-91213号)。

しかし、この方法は、ブレポリマーとアスファルトとのブレンド物の粘度がアスファルトの配合量の増加に伴って上昇するため、溶解し得るアスファルト量に限度があり、また、ブレポリマーとアスファルトとのブレンド物が経時で増粘し、発泡が不安定になるという問題があった。

このため、アスファルトをより多くしかも安定に配合し得、シール材や防音防湿材料として好適に使用されるアスファルト配合ポリウレタンフォームを簡単に生産効率良く製造することができる

新しい製造方法の開発が要望されていた。

本発明は、上記要望に応えるためになされたもので、シール材、防音防湿材料等としての性能に優れたアスファルト配合ポリウレタンフォームを簡単に生産効率良く製造する新規な方法を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段及び作用

即ち、本発明者らは、ポリウレタンフォームにアスファルトを簡単にかつ安定に混合する方法について鋭意研究を重ねた結果、上述したように石油系アスファルトは一般的にウレタンフォーム原料であるポリオキシアルキレンポリオールと相溶せず、分離してしまうため、ポリオール中にアスファルトを混合して発泡することはできず、また、アスファルトは有機イソシアネートとは相溶するためイソシアネート中に溶解発泡することはできるが、ポリオキシアルキレンポリオールの量に対して使用する有機イソシアネートは量的に少なく、このため溶解し得るアスファルト量も最終的なウレタンフォーム樹脂量に対して少なくなり、シー

ル材、防音防振材料として選したフォームを作り得ないものであるが、ポリオキシアルキレンポリオール、有機イソシアネート、水、触媒、発泡剤等のポリウレタンフォーム製造原料を発泡機の攪拌混合室内に導入してこれら原料を混合し、発泡させてポリウレタンフォームを製造するときに、この発泡機の攪拌混合室内にあらかじめ加熱溶融したアスファルトを導入することにより、上述のポリウレタンフォーム製造原料とアスファルトとが強制的に攪拌、混和され、ポリウレタンフォーム製造原料とアスファルトとが分離することなく相溶し、これを発泡させることにより、ポリウレタンフォーム中にアスファルトが均質に混合された高品質のアスファルト配合ポリウレタンフォームが得られと共に、アスファルトを多量に配合しても混合物の粘度が上昇したり、経時で増粘して発泡が不安定になることもなく、一般物理、音響特性等にすぐれ、シール材、防音防振材料に適したアスファルト配合ポリウレタンフォームを簡単に生産効率よく製造できることを知見し、本発

明をなすに至った。

従って、本発明は、ポリオキシアルキレンポリオールと有機イソシアネートとを各々単一成分として又はプレポリマーとして含むポリウレタンフォーム発泡原料を発泡機の攪拌混合室内に導入すると共に、あらかじめ加熱溶融したアスファルトを該発泡機の攪拌混合室内に導入し、これらポリウレタンフォーム発泡原料と加熱溶融したアスファルトとを混合した後、これを発泡させることを特徴とするアスファルト配合ポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

以下、本発明につき更に更に詳述する。

本発明のアスファルト配合ポリウレタンフォームの製造方法は、ポリウレタンフォーム製造原料としてポリオキシアルキレンポリオール、有機イソシアネート、更には水、触媒、発泡剤等を使用する。

ここで、本発明に用いられるポリオキシアルキレンポリオールとしては、通常のポリウレタンフォームの製造に用いられるポリオキシアルキレン

ポリオールを使用し得、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリストール等の多価アルコールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを単独で又は二種以上を併用して付加重合したものなどが例示される。なお、これらポリオキシアルキレンポリオールは、一種を単独で使用しても二種以上を併用して配合してもよい。また、本発明に使用される有機イソシアネートは、特に制限されないが、2個以上のイソシアネート基を同一分子中に含有する脂肪族及び芳香族系ポリイソシアネート単量体混合物及びそれらの変性物等が好ましい。具体的には、脂肪族イソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート等があり、芳香族イソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート（2, 4-及び/又は2, 6-異性体）、ジフェニルメタレンジイソシアネート、ナフタレン

ジイソシアネート、アニリンとホルムアルデヒドとの縮重合物とホスゲンとの反応によって得られる多価ポリイソシアネート等が挙げられる。これらのポリイソシアネートのうちでは、トリレンジイソシアネートの異性体比、即ち2, 4-体と2, 6-体との混合比（重量比）が80：20ないし65：35のものが一般に有用性が高いと共に、廉価で入手し易いため、好ましく用いられる。なお、これら有機イソシアネートは、その一種を単独で使用しても二種以上を併用してもよい。

ここで、上述のポリオキシアルキレンポリオールと有機イソシアネートは、各々単一成分として配合してもよいが、必要に応じてあらかじめポリオキシアルキレンポリオールと有機イソシアネートとを反応させてプレポリマーとし、このプレポリマーを他の成分と配合してもよい。

なお、有機イソシアネートの配合量は、ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に対し、通常20～80重量部とすることができる。

更に、ポリウレタンフォーム製造原料として配

合される水は、有機イソシアネートと反応して二酸化炭素を発生し、発泡剤として作用するものがあり、その配合量は最終的なフォームの密度をどの程度に設定するかにより種々選択されるが、一般的にはポリオキシアルキレンポリオール100重量部に対し1〜5重量部が好ましい。この場合、発泡剤として水以外にフロン等の揮発性溶剤等を補助的に配合し、効果を高めることができる。

また、ポリウレタンフォーム製造原料として用いられる触媒及び発泡剤は、種々選択されるが、触媒としては各種アミン、錳系等の触媒が、発泡剤としてはシリコーン系界面活性剤等が好適に使用され、これら触媒及び発泡剤を配合することで、良好なポリウレタンフォームを得ることができる。ここで、触媒及び発泡剤の配合量は別に限定されないが、ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に対して触媒は0.1〜1重量部、発泡剤は5〜20重量部配合することが好ましい。

なお、ポリウレタンフォーム製造原料としては、上述した成分以外に、必要に応じて、炭酸カルシウ

ム、炭酸バリウム、カオリン、クレイ、タルク等のフィラーを添加することができ、またエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多官能架橋剤を添加して、発泡の安定性及び最終的なフォームの硬度をコントロールすることができる。

本発明の製造方法においては、上述のポリウレタンフォーム製造原料と、あらかじめ加熱熔融したアスファルトとを発泡機の攪拌混合室内にそれぞれ導入し、これらを混合した後、発泡させるものである。

ここで、本発明に用いられるアスファルトとしては、フォームの使用目的等に応じ種々選択され、例えばアスファルト基原油を蒸留した残渣物として得られるストレートアスファルト、これに加熱空気を送入して酸化重合させたブローンアスファルトなどや、これらの各種アスファルトに増剤を入れて粘度を低くしたいいわゆるカットバックアスファルトを使用することができる。なお、これらのアスファルトの針入度は高い方が取り扱い易い

ため、針入度60以上のものを用いるのが好ましい。アスファルトの針入度が低すぎると、流動性を持つために高温加熱の必要があり、発泡させる際に反応をコントロールするのが困難になる場合が生じる。

これらアスファルトの配合量は、ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に対して5〜200重量部とすることができ、本発明では多量のアスファルトを配合することができるが、特に伸び率等の一般物性にすぐれたフォームを得る点からは80〜120重量部の配合量とすることが好ましい。

ここで、アスファルトはあらかじめ加熱熔融して発泡機の攪拌混合室内に導入するものであり、このアスファルト熔融供給時の温度は使用するアスファルトの針入度、軟化点により種々異なり、特に限定されるものではないが、アスファルト熔融供給時にアスファルトが充分流動性を持ち、またフォーム生成時の化学反応のバランスを保つ点から、100〜120度が好ましい。

本発明の製造方法は、上述の如くポリウレタンフォームの製造原料を発泡機の攪拌混合室内に導入して混合し、発泡させる際に、あらかじめ加熱熔融したアスファルトをこの発泡機の攪拌混合室内に導入し、これらポリウレタンフォーム製造原料とアスファルトとを攪拌混合室内で強制的に攪拌、混和して発泡させるものであり、このようにアスファルトを加熱熔融し、発泡機の攪拌混合室内に導入することにより、ポリウレタンフォーム製造原料とアスファルトとが機械的に強制混練されて混合され、これらが分離することなく容易に相溶すると共に、多量のアスファルトを配合しても粘度が上昇したり、経時で増粘して発泡が不安定になることもなく、すぐれた品質のアスファルト配合ポリウレタンフォームを得ることができるものである。

発明の効果

以上説明したように、本発明の製造方法によれば、ポリウレタンフォーム製造原料とアスファルトとが分離することなく相溶し、更にアスファル

トを多量に配合することができるので、一般物性、蓄熱物性等にすぐれ、シール材、防音防振材料に適したアスファルト配合ポリウレタンフォームを簡単に製造効率良く製造することができる。

以下、実施例と比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

〔実施例1〕

第1成分としてグリセリンを出発原料としてプロピレンオキシドを付加することによって得られた分子量3000、3官能のポリオール、第2成分としてイソシアネート、第3成分として水、アミン触媒、架橋剤及びシリコーン系界面活性剤、第4成分としてジクオテルフォスフェート(DOP)で希釈した無水触媒を用い、これらを第1表に示す配合比で定量的に発泡機の発泡混合室に入ると共に、この発泡機発泡混合室に、第5成分として上記第1成分と第2成分の総重量と同量のストレートアスファルト(針入度60~80)を100で加熱熔融したものを別ストリームで導

入し、これら成分を混合し、吐出した。この吐出した混合液は5秒後にクリーム状となり、以後発泡し、2分後にこの発泡が完了して、アスファルト配合軟質ポリウレタンフォームが生成した。

このアスファルト配合ポリウレタンフォームの一般物性は第2表に示す通りであり、良好な品質を有していた。

第1表

成 分				配合量 (重量%)
第1成分	ポリオール	グリセリンベース プロピレンオキシド 付加分子量 3000、3官能	—	100
第2成分	有機イソシアネート	TDI(コロネート、80)	(日本ポリウレタン社製)	33.4
第3成分	水	—	—	2.0
	アミン触媒	ダブコ	(三共エプロダクト社製)	0.1
	シリコーン系界面活性剤	L-520	(日本ユニカ社製)	1.0
第4成分	架 橋 剤	1,4-ブタンジオール	(東洋製薬社製)	2.0
	無 水 触 媒	スタナスオクテート	(古賀製薬社製)	0.3
	希 釈 剤	DOP	(三菱モンサント化成社製)	0.3
第5成分	アスファルト	ストレートアスファルト 針入度 60~80	(日本石油社製)	130

第2表

アスファルトフォームの 一 般 物 性	測 定 値
密 度 (g/cm ³)	0.06
伸 び (%)	160
引張り強度 (kg/cm ²)	1.0
通 気 性 * (cc/cm ² /sec)	0.8

* フラジール型通気性試験機を使用。

〔比較例1〕

実施例1と同様のグリセリンを出発原料としてプロピレンオキシドを付加した分子量3,000、3官能のポリオール100重量部に對し加熱熔融したストレートアスファルト(針入度150~200)100重量部を溶かし込むことを試みた。しかし、両成分は相溶せず、分離ゲル化して発泡しなかった。

また、ポリオールの出発原料をエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパンに変えたり、プロピレンオキシドの代わりにエチレンオキシドを付加させたり、ポリオールの分子量を2,000~7,000に変えて同様の方法を試みたが、やはり発泡しなかった。

〔実施例2〕

実施例1と同様の成分を用い、プレポリマー法によりアスファルト配合ポリウレタンフォームを得た。即ち、第1成分と第2成分とをあらかじめ反応させて末端基がNCOのプレポリマーを作成した後、これを発泡機発泡混合室に入れた。次に、第3成分、第4成分と第5成分である加熱熔融したアスファルトを実施例1と同様の方法で発泡機発泡混合室に入らし、これら成分を混合し、発泡させた。

ここで得られたアスファルト配合ポリウレタンフォームは実施例1のアスファルトフォームより通気性が低いものであったが、実施例1と同様に良好な特性を示した。

〔比較例2〕

実施例2と同様に作成したプレポリマーに第5成分のアスファルトを加熱熔融して増かし込み、これに第3成分と第4成分を実施例1と同様に混合し、発泡させ、アスファルト配合ポリウレタンフォームを得た。

このアスファルト配合ポリウレタンフォームは良好な物性であったが、40℃で24時間放置すると、増粘（粘度20,000センチポイズ以上）して使用不可能となった。

〔実施例3〕

実施例2と同様のプレポリマー100重量部にフィラーとして硫酸バリウム80重量部を加え、以下実施例2と同様の方法でアスファルト配合ポリウレタンフォームを得た。

得られたアスファルト配合ポリウレタンフォームの音響特性を下記条件のメカニカルインピーダンス法で測定したところ、図面に示す通り、このアスファルト配合ポリウレタンフォームは防音、防振性にすぐれていた。

メカニカルインピーダンス法

インピーダンスヘッドを用いたビームの
中点指示

温度：20℃

フォーム厚：10mm

鉄板厚：0.8mm

4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明方法によって作られたアスファルト配合ポリウレタンフォームの一例の音響特性を示すグラフである。

出願人 株式会社 ブリヂストン

代理人 弁理士 小島 隆 司

